



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 100 04 132 A 1**

51 Int. Cl. 7:
C 09 D 5/00
C 08 L 83/04
C 09 D 183/00

21 Aktenzeichen: 100 04 132.9
22 Anmeldetag: 31. 1. 2000
43 Offenlegungstag: 16. 8. 2001

DE 100 04 132 A 1

71 Anmelder:
FEW Chemicals GmbH, 06766 Wolfen, DE
74 Vertreter:
v. Bezold & Sozien, 80799 München

72 Erfinder:
Auer, Friedrich, Dr., 04509 Delitzsch, DE; Harenburg,
Jens, Dr., 06766 Wolfen, DE; Roth, Christoph, Dr.,
06118 Halle, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung schmutzabweisender Schutzschichten

57 Es wird eine Beschichtungszusammensetzung für transparente, abriebbeständige und antiadhäsive Oberflächenbeschichtungen beschrieben, die 0-90 Mol-% eines oder einer Mischung mehrerer Metall- oder Halbmetalloxide, 10-99 Mol-% eines oder einer Mischung mehrerer Organosilane, 0,05-10% einer oder mehrerer fluorierter Polyether, dessen Polymerkette aus Tetrafluorethylenoxid- oder Hexafluorpropylenoxid-Ketten aufgebaut ist und 0-3% eines oder mehrerer Organosilane mit Fluorseitenkette sowie Hydrolyse- und Kondensationsprodukte der genannten Bestandteile enthält.

DE 100 04 132 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung einer Beschichtungslösung zur Herstellung von schmutzabweisenden, abriebbeständigen Schichten, sowie ihre Anwendung.

In vielen Bereichen von Haushalt, Verkehr und Industrie sind Oberflächen erwünscht, auf denen das Anhaften von Medien, denen die Oberfläche regelmäßig ausgesetzt ist, unterdrückt oder wenigstens erschwert wird. Beispiele hierfür sind leicht zu reinigende Küchengeräte, "selbstreinigende" Windschutzscheiben und gegen das Anhaften von Chemikalien innenbeschichtete Reaktoren und Leitungen. Soll nur die Haftung einer speziellen Substanz verhindert werden, so genügt oft eine Veränderung der Oberflächen-Polarität (polare Oberfläche gegen unpolare Medien und umgekehrt), um ein befriedigendes Ergebnis zu erzielen. Wird dagegen eine Antihaf-Wirkung (antiadhäsive Wirkung) gegen viele Substanzen verschiedener Polarität gewünscht, so benötigt man eine Beschichtung mit minimaler Oberflächenenergie und damit minimaler Wechselwirkung mit der Umgebung.

Die beiden Materialien, die bisher bei der Herstellung solcher antiadhäsiven Beschichtungen am häufigsten zum Einsatz kommen, sind einerseits Silikon [Poly(diorganylsiloxan), meist Polydimethylsiloxan], und andererseits perfluorierte Polyolefine, meist Polytetrafluorethen. Letzteres fand unter der Handelsbezeichnung TEFLON® weite Verbreitung, unter anderem in der Beschichtung von Pfannen und anderer Küchenausstattung. Zahlreiche Patente und Publikationen beschreiben die Applikation von Silikon (z. B. NL 6610980, US 5716444 A, US 5736249 A) und von perfluorierten Polymeren (z. B. A. E. Feiring, J. F. Imbalzano, D. L. Kerbow, Adv. Fluoroplast., Plast. Eng. 1994, 27.), sowie von Mischungen von beiden (z. B. US 3592790 A, JP 62260787 A2, JP 01167393 A2, JP 02182767 A2, EP 681013 A3, US 5631042 A).

Beiden Materialien gemeinsam ist eine geringe Oberflächenenergie von ca. 20 mN/m, eine Temperaturstabilität von über 200°C sowie eine geringe mechanische Härte. Ein Nachteil beider Systeme ist die schlechte Löslichkeit in anderen Medien, so daß der Auftrag der Beschichtung meist aus Emulsion, aus der Dampfphase oder (im Fall der Fluorpolymere) aus sehr teuren perfluorierten Lösungsmitteln erfolgen musste.

Beide Polymerfamilien wurden auch zur Modifikation organischer Polymerbeschichtungen verwendet (z. B. in JP 11124497 A2). Bei ausreichend langsamer Verarbeitung beobachtet man hierbei eine Anreicherung der antiadhäsiv wirkenden Modifikatoren an der Lackoberfläche, wodurch die Oberflächenenergie des Gesamtsystems stark vermindert wird. Härte und Temperaturbeständigkeit solcher Systeme sind allerdings im Allgemeinen nicht höher als diejenigen der zugrundeliegenden Polymere.

Beschichtungen mit höherer Temperaturbeständigkeit und mechanischer Härte lassen sich in herkömmlichen organischen Solventien durch gemeinsame Hydrolyse und Kondensation von verschiedenen organyl-substituierten Silanen ("Sol-Gel-Verfahren") herstellen (z. B. DE 44 44 780 A1, US 4684577 A). Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens liegt in der stabilen kovalenten Anbindung des gebildeten Polysiloxans auf polaren Substraten. Extrem niedrige Oberflächenenergien – und damit extrem antiadhäsive Wirkung – werden mit solchen Systemen aber nicht erreicht.

Die Verwendung von Silanen mit perfluoriertem organischem Rest erlaubt die kovalente Anbindung von Perfluoralkylgruppen auf verschiedenen polaren Werkstoff-Oberflächen wie Glas, Keramik, Metallen und Metalloxiden. Mit solchen Verbindungen können Beschichtungen mit sehr geringen Oberflächenenergien (unter 20 mN/m) hergestellt

werden, die außerdem thermisch bis 300°C oder noch höher belastet werden können. Einige Patente beschreiben das Aufbringen solcher Verbindungen durch Aufdampfen (z. B. US 5166000 A1, EP 571896) oder aus Lösung (z. B. JP 09087402 A2), wodurch sehr dünne (im Extremfall monomolekulare) Schichten entstehen. Beschichtungen, die ausschließlich aus Fluoralkylsilanen aufgebaut sind, sind jedoch auch bei geringer Schichtdicke im Bereich unter 1 µm aufgrund der sehr hohen Preise für solche Ausgangsverbindungen sehr teuer, wodurch die Anwendung solcher Schichten Produkten im Hochpreisbereich vorbehalten bleibt. Der grösste Nachteil solcher Beschichtungen ist aber, daß die Abriebbeständigkeit der dünnen Schichten im Allgemeinen nicht ausreicht, um die antiadhäsive Wirkung unter mechanischer Belastung über einen längeren Zeitraum aufrecht zu erhalten.

Die Verwendung von teuren perfluorierten Lösungsmitteln oder von ökologisch bedenklichen Fluorchlorkohlenwasserstoffen bei Beschichtungen auf Lösungsbasis ist ebenfalls problematisch. Als Alternative zu den beschriebenen Perfluoralkylsilanen wurde auch eine antiadhäsive Beschichtung auf der Basis von silyliertem Perfluorether beschrieben (JP 10033321 A2), diese besteht aber ebenfalls zu 100% aus Perfluorverbindung und wird unter Verwendung fluorierten Lösungsmittel verarbeitet. Ausserdem wurde die Silyl-Funktionalisierung von Hydroxyterminalen Perfluorethern mit anschliessender Mischkondensation mit anderen Silanen beschrieben (L. Mascia, T. Tang, J. Sol-Gel Sci. Tech. 13, 1998, 405.). Die mehrstufige Synthese des silylierten Perfluorethers stellt hierbei aber eine erhebliche Steigerung des präparativen Aufwandes dar.

Die bisher beste Methode zur Herstellung abrieb- und temperaturbeständiger antiadhäsiver Beschichtungen liegt in der Kombination des Sol-Gel-Verfahrens mit den beschriebenen Perfluororganylsilanen. Bereits 1974 wurde die Cokondensation von 3,3,3-Trifluorpropylsilan mit anderen Silanen zur Bildung temperaturbeständiger, kratzfester Schichten beschrieben (DE 24 46 279 C3), die antiadhäsive Wirkung wurde in dieser Erfindung aber nicht beobachtet. Allerdings ist eine gemeinsame Hydrolyse und Kondensation von langkettigen Perfluoralkylsilanen mit anderen funktionalisierten Silanen (Cokondensation) in herkömmlichen Lösungsmitteln nicht möglich, da erstere in herkömmlichen Solventien unlöslich sind und daher zur Phasentrennung führen.

Die Aufgabe der Erfindung ist es, eine Zusammensetzung für eine mechanisch belastbare, abriebbeständige Beschichtung mit stark antiadhäsiver Wirkung gegen polare und unpolare Medien bereitzustellen, die ohne die Verwendung von fluorierten Lösungsmitteln durch gleichzeitige Hydrolyse und Kondensation von Fluororganyl-Silanen mit Organosilanen und Metall- bzw. Halbmetallalkoxiden hergestellt werden kann.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch eine Beschichtungslösung, die folgende Bestandteile enthält:

A) 0–90 Mol-% eines oder einer Mischung mehrerer Metall- oder Halbmetallalkoxide der allgemeinen Formel $M(OR^1)_n$, worin M B, Al, Si, Ti oder Zr, R^1 C₁–C₁₀-Alkyl, Aryl, Acyl oder Alkoxyalkyl und n eine Zahl von 2 bis 4 bedeuten, sowie Hydrolyse- und Kondensationsprodukte davon,

B) 10–99 Mol-% eines oder einer Mischung mehrerer Organosilane der allgemeinen Formel $R^2_4Si(R^3)_{4-a}$, worin R^2 C₁–C₂₀-Alkyl-, C₁–C₂₀-Alkenyl- oder Arylgruppen, die jeweils voneinander unabhängig mit Epoxy-, Amino-, Aminoalkylamino-, Methacryl-, Acryl-, Isocyanato-, Alkylcarbamato-, Cyanato-, Carb-

oxylato- und Chlorgruppen substituiert sein können, bedeutet, R^3 C₁-C₁₀-Alkoxy, Aryloxy, Alkoxyalkoxy oder Cl bedeutet und a eine Zahl im Bereich von 1 bis 3 darstellt, sowie Hydrolyse- und Kondensationsprodukten davon oder gemischte Kondensationsprodukte mit den unter A) beschriebenen Verbindungen, sowie Mischungen von Kondensationsprodukten verschiedener solcher Organosilane, deren organische Reste miteinander reagieren können,

C) 0,05–10% eines oder mehrerer fluorierter Polyether, dessen Polymerkette aus Tetrafluorethylenoxid- oder Hexafluorpropylenoxid-Ketten aufgebaut ist und der über mindestens einen über eine reine Kohlenstoffkette angeordneten hydrolysierbaren Silyl-Rest verfügt, sowie von Hydrolyse- und Kondensationsprodukten davon oder gemischte Kondensationsprodukte mit den unter A) und B) genannten Verbindungen,

D) 0–3% eines oder mehrerer Organosilane mit fluorhaltiger Seitenkette, sowie von Hydrolyse- und Kondensationsprodukten davon oder gemischten Kondensationsprodukten mit den unter A) bis C) genannten Verbindungen.

Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Beschichtungslösung sind in den Unteransprüchen definiert.

Die Beschichtungslösung wird im allgemeinen durch Hydrolyse und partielle Kondensation in einem organischen Lösungsmittel hergestellt.

Als Lösungsmittel können alle Solventien zum Einsatz kommen, die mit Wasser und den verwendeten Ausgangsverbindungen mischbar sind. Bevorzugt sind hierbei solche, die keinen extrem hohen und keinen extrem niedrigen Siedepunkt (unter 50°C) besitzen, die nicht toxisch oder cancerogen sind, die gute Filmbildungseigenschaften besitzen und im grosstechnischen Massstab kostengünstig angeboten werden. Dieses Anforderungsprofil wird am besten von Ketonen und Alkoholen, insbesondere von Aceton, Butanon, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, Pentanol, 1-Methoxy-2-propanol sowie deren Mischungen erfüllt. Die Silyl-Perfluorpolyether werden der Reaktionsmischung bevorzugt in Form einer Lösung in iso-Propanol zugesetzt, um eine möglichst homogene Verteilung der Fluorkomponente zu gewährleisten, wodurch Unregelmässigkeiten in der daraus hergestellten Oberflächenbeschichtung vermieden werden.

Zur Hydrolyse wird Wasser mindestens halbstöchiometrisch bezogen auf hydrolysierbare Gruppen, bevorzugt aber stöchiometrisch oder überstöchiometrisch zugegeben, um eine vollständige Hydrolyse zu gewährleisten.

Als Katalysatoren für Hydrolyse und Kondensation können alle gängigen, im jeweiligen System löslichen Säuren und Basen eingesetzt werden, bevorzugt wird die Bildung von transparenten Schutzschichten aber sauer katalysiert, da durch saure Katalyse kompakte, unporöse Materialien erhalten werden. Insbesondere werden stark dissoziierende, nicht oxidierende Säuren bevorzugt, die die Bildung von stabilen Solen begünstigen.

Als Metall- bzw. Halbmetall-Alkoxide werden bevorzugt Tetraalkoxysilane und insbesondere Tetraethylorthosilikat ("TEOS") eingesetzt. Die anderen beschriebenen Alkoxide eignen sich, um in Mischungen mit Silanen Eigenschaften des resultierenden Materials wie Haftungsverhalten, Polarität, Quervernetzungsgrad, Temperaturstabilität, Flexibilität, Säure-, Laugen- und Lösungsmittelbeständigkeit usw. zu variieren.

Als Organysilane eignen sich Alkenyl-, Phenyl- und insbesondere Alkylsilane ohne weitere funktionelle Gruppen besonders dann, wenn die resultierende Schicht eine stark

hydrophobe Wirkung und sehr hohe Temperaturstabilität besitzen soll. Die höchste Temperaturstabilität wird bei der Verwendung von Methyl-substituierten Silanen erzielt.

Bei der Beschichtung polarer Oberflächen und der Oberflächen von Polymeren mit funktionellen Gruppen kann es von Vorteil sein, Organysilane mit polaren funktionellen Gruppen im organischen Teil einzusetzen, um Oberflächenhaftung, Quervernetzung und Verarbeitungstemperatur zu optimieren. Beispiele für solche polaren Gruppen sind Epoxy-, Amino-, Aminoalkylamino-, Methacryl-, Acryl-, Isocyanato-, Alkylcarbamato-, Cyanato-, Carboxylato- und Chloro-Gruppen. Bevorzugte polare Gruppen sind 3-Aminopropyl-, 3-Glycidoxypropyl-, 3-Methacryloxypropyl-, Aminoethylaminopropyl-, 3-Mercaptopropyl-, 3-Isocyanatopropyl- und 3-Alkylcarbamatopropylgruppen.

Ferner lassen sich erfindungsgemäß Mischungen zweier getrennt hergestellter Kondensate herstellen, die verschiedenen funktionalisierte Organosilane enthalten, welche miteinander unter Bildung von kovalenten Bindungen reagieren können (z. B. Amino- und Epoxy-Gruppen). Solche Systeme sind besonders geeignet zur Herstellung von Beschichtungen, die unter milden Temperaturen (unter der üblichen Vernetzungs-Temperatur von Polysiloxanen von mindestens 110°C) aushärten können. Somit können auch solche Materialien beschichtet werden, die sich bei Temperaturen über 100°C zersetzen oder verformen. Auch solchen Zwei-Komponenten-Systemen können die beschriebenen Fluorverbindungen bereits bei Beginn der Kondensation oder nach erfolgter Kondensat-Bildung zugemischt werden, wodurch nicht nur eine homogene Verteilung der fluorierten Ketten, sondern auch eine merkliche Stabilisierung der resultierenden Beschichtungslösung erzielt wird. Dadurch lassen sich die Verarbeitungszeit der Beschichtungslösung sowie ihr Feststoffanteil und damit die maximale Schichtdicke erhöhen.

Die beschriebenen funktionalisierten Perfluorpolyether [Poly(tetrafluorethylenoxid) oder Poly(hexafluorpropylenoxid)] werden von der Firma Ausimont, Italien, unter der Bezeichnung Fluorolink hergestellt und vertrieben.

Das Verhältnis zwischen Alkoxiden (A) und Organysilanen (B) bestimmt den Vernetzungsgrad des resultierenden Materials und damit dessen Trocknungsverhalten und Flexibilität. Auf diese Weise kann die Flexibilität der Beschichtung derjenigen des Substrates angepasst werden.

Beschichtungen, die auf der beschriebenen Zusammensetzung beruhen, lassen sich auf eine Vielzahl von Substraten wie Glas, Stein, Keramik, Polymere, Metalle, Legierungen, Holz, usw. mittels gängiger Beschichtungsverfahren wie Spritzen, Tauchen, Rakeln, Fluten, aufbringen. Die resultierenden antiadhäsiven Schichten können in zahllosen Bereichen in Haushalt, Verkehr und Industrie Verwendung finden. Mögliche Einsatzfelder im Baubereich liegen in der Beschichtung von Dachziegeln gegen unerwünschten Bewuchs, in "Anti-Graffiti-Schichten" für Aussenfassaden sowie in der Beschichtung aller Aussenteile, die dem Wetter ausgesetzt sind, wie z. B. Glasscheiben, Tür- und Fensterrahmen, Metallanbauten, Fensterbänke, usw. Im Küchenbereich eignen sich die beschriebenen Schichten sowohl für die Ausstattung von Einbaugeräten wie Spülen, Herden, Armaturen, Frontflächen und anderen Flächen, die häufig schwer entfernbaren Medien (Öldampf, Salzwasser, Eigelb, usw.) ausgesetzt sind, als auch zur Ausstattung von beweglichen Küchenutensilien wie Pfannen, Töpfen, Backformen, Elektrogeräten, usw., die durch die antiadhäsive Oberfläche leichter zu reinigen und zu trocknen sind. Die gleichen Vorteile sprechen auch für einen Einsatz der Schichten im Sanitärbereich (z. B. auf Fliesen, Armaturen und Sanitärkeramik), hier spielt insbesondere die Verbesserung der Hygiene

durch das erschwerte Anhaften von Mikroorganismen eine entscheidende Rolle. Im medizinischen Bereich, wo ein besonders hohes Mass an Hygiene gefordert ist, erbringen solche antiadhäsive Beschichtungen ausserdem eine erhebliche Einsparung an Arbeitszeit, wenn Oberflächen (z. B. von Diagnosegeräten, die in direkten Kontakt mit dem Patienten kommen) täglich mehrere hundert Male gereinigt werden müssen. In der industriellen Anwendung empfehlen sich antiadhäsive Schichten z. B. für die Ausstattung von Gussformen, um das Entformen bei verschiedensten Guss- und Formungsprozessen zu erleichtern oder um ein Entformungsmittel einzusparen. Bei der Verarbeitung zähflüssiger, haftfähiger Medien eignen sich antiadhäsive Innenbeschichtungen, um das Anhaften von Füllgut in Misch- und Reaktionsbehältern zu unterdrücken und damit Materialverluste und Ausfallzeiten zu verringern.

Der Vorteil dieser Erfindung liegt darin, daß bei der Verwendung der beschriebenen Fluorverbindungen antiadhäsive Beschichtungen durch gleichzeitige Kondensation der Fluorkomponente mit anderen kondensierbaren Verbindungen in einer Phase unter Verwendung gebräuchlicher, ökologisch unbedenklicher Lösungsmittel hergestellt werden können. Durch die gute Verträglichkeit mit herkömmlichen Lösungsmitteln einerseits und mit fluorierten Systemen andererseits wird ausserdem die Mischkondensation der bekannten Perfluoralkylsilane mit anderen Siloxanen ohne Phasentrennung ermöglicht. Ein weiterer Vorteil der Erfindung liegt darin, daß die verwendeten Fluorverbindungen schon in sehr geringen Konzentrationen zu einer starken Verringerung der Oberflächenenergie führen und gleichzeitig zu vergleichsweise erschwinglichen Preisen erhältlich sind. Somit lassen sich sehr kostengünstige antiadhäsive Beschichtungen realisieren, deren Anwendung auch auf Substraten mit geringem Endpreis wirtschaftlich vertretbar ist.

Ausführungsbeispiele

1

Bei Raumtemperatur werden 240 ml Ethanol, 45 ml Tetraethylorthosilikat ("TEOS"; 201,5 mmol), 10 ml Glycidoxypolytrimethoxysilan ("Glymo"; 45,3 mmol), 5 ml Methacryloxypropyltrimethoxysilan ("MEMO-E"; 21,0 mmol), 30 ml Wasser, 30 ml 0,1 N Trifluoressigsäure (3 mmol) und 3,6 ml einer Lösung von 1,0 Volumen-% einfach Triethoxysilylfunktionalisiertem Poly(hexafluoropropylenoxid) ("Fluorolink 7007", $M = 700-800$ g/mol; 71 μ mol) in iso-Propanol in dieser Reihenfolge unter Rühren gemischt. Drei Tage nach dem Ansetzen ist die Lösung gebrauchsfertig.

2

Eine Glasplatte wird mit Lösung aus Beispiel 1) tauchbeschichtet (10 Minuten Abluftzeit, thermisches Aushärten bei 130°C, 30 Minuten). Es entsteht eine klare, transparente, glänzende Oberfläche ohne Unregelmässigkeiten, auf der Wasser einen Randwinkel von 95° und Hexadecan einen Randwinkel von 53° zeigt. Erhitzen auf 200°C über 2 Stunden führt zu keiner äusserlichen Veränderung. Die Randwinkel gegen Wasser bzw. Hexadecan betragen nach Abkühlen 95° bzw. 51°.

3

Eine Edelstahl-Platte und eine Aluminium-Platte werden analog zu Beispiel 2) mit Lösung aus Beispiel 1) beschichtet. Es entstehen klare, transparente Schichten mit stark was-

ser- und ölabweisender Wirkung und einer Gitterschnitt-Haftung von 100%,

4

Eine Aluminium-Folie wird analog zu Beispiel 2) mit Lösung aus Beispiel 1) beschichtet. Es entsteht eine klare, transparente Schichten mit stark wasser- und ölabweisender Wirkung und einer Gitterschnitt-Haftung von 100%. Verbiegen und Falten der Aluminium-Folie führt nicht zum Aufreissen oder Abblättern der Schicht.

5

Lösung aus Beispiel 1) wurde auf Poly(ethylenterephthalat)-Folie gegossen (Nassschichtdicke 22 μ m), bei 90°C fixiert und 10 Minuten bei 130°C ausgehärtet. Es entsteht eine klare, transparente, glänzende Oberfläche ohne Unregelmässigkeiten. Der Oberflächenglanz (20°) dieser Folie ging nach 100 Zyklen Taber-Abraser-Test (2,5 N, CS10, DIN 52347) um 6,8% des Anfangswertes zurück, gegenüber 81,0% Glanzverlust für unbeschichtetes Poly(ethylenterephthalat). Die Randwinkel von Wasser bzw. Hexadecan gegen diese Schicht betragen 105° bzw. 56°. Verbiegen der Folie führt nicht zum Aufreissen oder Abblättern der Schicht.

6

Bei Raumtemperatur werden 120 ml Ethanol, 20 ml Tetraethylorthosilikat ("TEOS"; 89,6 mmol), 10 ml Methyltriethoxysilan (50,2 mmol), 15 ml Wasser, 15 ml 0,1 N Trifluoressigsäure (1,5 mmol) und 1,8 ml einer Lösung von 1,0 Volumen-% einfach Triethoxysilyl-funktionalisiertem Poly(hexafluoropropylenoxid) ("Fluorolink 7007", $M = 700-800$ g/mol; 35,5 μ mol) in iso-Propanol in dieser Reihenfolge unter Rühren gemischt. Drei Tage nach dem Ansetzen ist die Lösung gebrauchsfertig.

7

Eine Glasplatte wird mit Lösung aus Beispiel 6) tauchbeschichtet (10 Minuten Abluftzeit, thermisches Aushärten bei 130°C, 30 Minuten). Es entsteht eine klare, transparente, glänzende Oberfläche ohne Unregelmässigkeiten, auf der Wasser einen Randwinkel von 103° und Hexadecan einen Randwinkel von 64° zeigt. Erhitzen auf 240°C über 2 Stunden führt zu keiner äusserlichen Veränderung. Die Randwinkel gegen Wasser bzw. Hexadecan betragen nach Abkühlen 100° bzw. 56°.

8

Herstellung von Amino- und Epoxy-funktionalisierten Solen für antiadhäsive 2-Komponenten-Systeme

Beispiel 8a

Herstellung der epoxidfunktionellen Komponente

(A): In einem 1-Liter-Glasgefäß mit Rührer werden 400 ml Ethanol und 100 ml 0,1 n HCl vorgelegt. Unter Rühren werden bei Raumtemperatur innerhalb von 10 min 100 ml 3-Glycidoxypolytrimethoxysilan zugegeben. Das Gemisch wird anschliessend noch 3 Stunden gerührt und vor dem Einsatz 3 Tage gelagert. Es wird ein klares Metalloidsol erhalten.

Herstellung der aminofunktionellen Komponente

(B) durch Mischkondensation: 400 ml Ethanol werden gemeinsam mit 100 ml dest. Wasser in einem 1-Liter-Glasgefäß vorgelegt. Unter Rühren werden bei Raumtemperatur innerhalb von 20 min zunächst 80 ml 3-Aminopropyl-trimethoxysilan und danach 20 ml Methyltriethoxysilan zugegeben. Das Gemisch wird 3 Stunden gerührt und vor dem Einsatz 3 Tage gelagert. Es wird ein klares Metalloxidsol erhalten.

Beispiel 8c

Umsetzung der Komponente (A) aus Beispiel 8a mit dem Agenz "Fluorolink S10"

In einem 1-Liter-Glasgefäß werden 500 ml der Komponente (A) aus Beispiel 8a vorgelegt.

100 ml einer 1%-igen Lösung von doppelt Triethoxysilylfunktionalisiertem Poly(tetrafluoroethylenoxid) ("Fluorolink S10") in iso-Propanol werden innerhalb von 10 Minuten unter Rühren zugegeben. Nach einer kurzen Eintrübung klart die Lösung wieder auf. Das Reaktionsgemisch wird weitere 3 Stunden gerührt und vor der Weiterverarbeitung 3 Tage gelagert. Es wird ein klares Sol erhalten.

Beispiel 8d

Umsetzung der Komponente (A) aus Beispiel 8a mit dem Agenz "Fluorolink 7007"

Die Verfahrensweise aus Beispiel 8c wird beibehalten. Zu 500 ml der Komponente (A) aus Beispiel 8a werden 30 ml einer 5%-igen Lösung von einfach Triethoxysilylfunktionalisiertem Poly(hexafluoropropylenoxid) ("Fluorolink 7007") in iso-Propanol zugegeben. Diese Lösung wird für 3 Stunden gerührt und weitere 3 Tage gelagert. Man erhält ein klares Sol.

Beispiel 8e

Umsetzung der Komponente (B) aus Beispiel 8b mit dem Agenz "Fluorolink 7007"

Analog Beispiel 8d werden zu 500 ml der Komponente (B) aus Beispiel 8d 30 ml einer 5%-igen Lösung von einfach Triethoxysilylfunktionalisiertem Poly(hexafluoropropylenoxid) ("Fluorolink 7007") in iso-Propanol zugegeben. Diese Lösung wird für 3 Stunden gerührt und weitere 3 Tage gelagert. Das Ergebnis ist ein klares Sol.

Herstellung eines antiadhäsiven Beschichtungssystems mit den Komponenten aus den Beispielen 8c und 8b

In einem 1-Liter-Glasgefäß werden 200 ml des Reaktionsproduktes aus Beispiel 8c vorgelegt. Unter Rühren erfolgt bei Raumtemperatur innerhalb von 5 Minuten die Zugabe von 80 ml Ethanol. Dem schließt sich die Zudosierung von 220 ml der Komponente (B) aus Beispiel 8b über einen Zeitraum von 20 Minuten an. Nach 30-minütigem Rühren des Reaktionsgemisches ist dieses einsatzbereit. Man erhält ein klares Reaktiv-Sol, welches einen Tag stabil und einsetzbar ist.

Lösung aus Beispiel 9) wurde auf Poly(ethylenterephthalat)-Folie gegossen (Nassschichtdicke 22 µm) und 5 Minuten bei 90°C ausgehärtet. Es entsteht eine klare, transparente, glänzende Oberfläche ohne Unregelmäßigkeiten. Der Oberflächenglanz (20°) dieser Folie ging nach 100 Zyklen Taber-Abraser-Test (2,5 N, CS10, DIN 52347) um 3,0% des Anfangswertes zurück. Die Randwinkel von Wasser bzw. Hexadecan gegen diese Schicht betragen 101° bzw. 60°. Verbiegen der Folie führt nicht zum Aufreißen oder Abblättern der Schicht.

Herstellung einer Reaktiv-Lösung mit den Komponenten aus den Beispielen 8d und 8e

Die Vorgehensweise von Beispiel 9 wird beibehalten. 200 ml der modifizierten Komponente (A) aus Beispiel 8d werden vorgelegt. Dem schließt sich unter Rühren die Zugabe von 140 ml Ethanol an. Die Zugabe von 264 ml der modifizierten Komponente (B) aus Beispiel 8e erfolgt innerhalb von 20 Minuten. Nach 30 Minuten Rühren ist das Reaktiv-Sol einsetzbar. Man erhält ein klares Sol, welches einen Tag stabil und einsatzbereit ist.

Die Beschichtung mit Lösung aus Beispiel 11 und Trocknung wird analog Beispiel 10 durchgeführt. Das Ergebnis ist eine trockene, klare und transparente Schicht. Der Oberflächenglanz (20°) dieser Folie ging nach 100 Zyklen Taber-Abraser-Test (2,5 N, CS10, DIN 52347) um 4,9% des Anfangswertes zurück. Die Randwinkel von Wasser bzw. Hexadecan gegen diese Schicht betragen 101° bzw. 55°. Verbiegen der Folie führt nicht zum Aufreißen oder Abblättern der Schicht.

Beispiele 13a und 13b

Eine Aluminium-Platte und eine verchromte Aluminium-Platte werden mit Lösung aus Beispiel 11 tauchbeschichtet und 20 Minuten bei 130°C ausgehärtet. Man erhält klare, transparente Schichten, die ohne Vorbehandlung der Substrate gute Haftung zeigen. Die Randwinkel von Wasser und Hexadecan auf der beschichteten Aluminium-Platte betragen 102° bzw. 58° und auf der verchromten Platte 104° bzw. 61°.

Patentansprüche

1. Beschichtungszusammensetzung für transparente, abriebbeständige und antiadhäsive Oberflächenbeschichtungen, mit den Bestandteilen:

A) 0–90 Mol-% eines oder einer Mischung mehrerer Metall- oder Halbmetallalkoxide der allgemeinen Formel $M(OR^1)_n$, worin M B, Al, Si, Ti oder Zr, R^1 C₁–C₁₀-Alkyl, Aryl, Acyl oder Alkoxyalkyl und n eine Zahl von 2 bis 4 bedeuten, sowie Hydrolyse- und Kondensationsprodukte davon,

B) 10–99 Mol-% eines oder einer Mischung mehrerer Organosilane der allgemeinen Formel $R^2_aSi(R^3)_{4-a}$, worin R^2 C₁–C₂₀-Alkyl-, C₁–C₂₀-Alkenyl- oder Arylgruppen, die jeweils voneinander

- unabhängig mit Epoxy-, Amino-, Aminoalkylamino-, Methacryl-, Acryl-, Isocyanato-, Alkylcarbamato-, Cyanato-, Carboxylato- und Chlorogruppen substituiert sein können, bedeutet, $R^3 C_1-C_{10}$ -Alkoxy, Aryloxy, Alkoxyalkoxy oder Cl bedeutet und a eine Zahl im Bereich von 1 bis 3 darstellt, sowie Hydrolyse- und Kondensationsprodukten davon oder gemischte Kondensationsprodukte mit den unter A) beschriebenen Verbindungen, sowie Mischungen von Kondensationsprodukten verschiedener solcher Organosilane, deren organische Reste miteinander reagieren können,
- C) 0,05–10% eines oder mehrerer fluorierter Polyether, dessen Polymerkette aus Tetrafluorethylenoxid- oder Hexafluorpropylenoxid-Ketten aufgebaut ist und der über mindestens einen über eine reine Kohlenstoffkette angebundenen hydrolysierbaren Silyl-Rest verfügt, sowie von Hydrolyse- und Kondensationsprodukten davon oder gemischte Kondensationsprodukte mit den unter A) und B) genannten Verbindungen,
- D) 0–3% eines oder mehrerer Organosilane mit fluorhaltiger Seitenkette, sowie von Hydrolyse- und Kondensationsprodukten davon oder gemischten Kondensationsprodukten mit den unter A) bis C) genannten Verbindungen.
2. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metall- oder Halbmetalloxide Tetraalkoxysilane sind.
3. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Tetraalkoxysilan Tetraethylorthosilikat ist.
4. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die R^2 -Gruppen mit 3-Aminopropyl, 3-Glycidoxypropyl, 3-Methacryloxypropyl, Aminoethylaminopropyl, 3-Mercaptopropyl, 3-Isocyanatopropyl oder 3-Alkylcarbamatopropyl substituiert sind.
5. Zweikomponentensystem, das eine Mischung aus zwei Beschichtungszusammensetzungen nach Anspruch 1 umfaßt, die unterschiedlich substituierte Organosilane enthalten.
6. Verwendung der Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1 oder des Zweikomponentensystems nach Anspruch 5 für die Beschichtung von Substraten.
7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrate Glas, Stein, Keramik, Polymere, Metalle, Legierungen oder Holz beschichtet werden.

50

55

60

65